

## Emulgatorfreie Entschäumer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Entschäumern und ihre Verwendung in Form von Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten, insbesondere in der Papierindustrie.
- 10 Aus der DE-C-21 57 033 ist ein Verfahren zum Entschäumen wäßriger Systeme mittels Emulsionen bzw. Dispersionen bekannt, die C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkanole und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäureester zwei- oder dreiwertiger Alkohole, sowie Paraffinöl und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren als Entschäumer sowie an sich bekannte Zusätze grenzflächenaktiver Stoffe als Emulgatoren enthalten. Die emulgierten wasserunlöslichen
- 15 Stoffe haben eine mittlere Teilchengröße von 4 bis 9 µm. Die bekannten Entschäumer-Emulsionen haben den Nachteil, daß sie bei der Lagerung aufräumen und zum Teil sogar so stark verdicken, daß solche Mischungen dann nicht mehr gepumpt werden können.
- 20 Aus der US-A-3 408 306 ist ein Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Systemen bekannt, bei dem man eine Entschäumermischung einsetzt, die aus 80 bis 97 Gew.-% einer wasserlöslichen hydrophoben organischen Flüssigkeit (z.B. Mineralöl, langkettige Alkohole, Ester oder Amine) und aus 3 bis 20 Gew.-% hydrophobierten feinteiligen Feststoffen (z.B. Kieselsäure, Bentonit, Talk oder Titandioxid) besteht.
- 25 Die Entschäumermischung kann gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels enthalten. Ein wesentliches Merkmal dieser Entschäumermischungen besteht darin, daß die feinteiligen Feststoffe mit Substanzen hydrophobiert werden (z.B. Dimethylpolysiloxanölen), die üblicherweise als Entschäumer verwendet werden. Die Herstellung hydrophobierter feinteiliger Feststoffe ist jedoch technisch
- 30 aufwendig.
- Aus der EP 230 977 sind Entschäumer auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, bei denen die Ölphase
- 35 (a) einen C<sub>12</sub>-bis C<sub>26</sub>-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind und/oder alkoxylierte Alkohole
- (b) einen Fettsäureester von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit einem ein- bis dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol und gegebenenfalls
- 40

- c) einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

enthält, zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von  $<25\ \mu\text{m}$  hat. Die nicht-wäßrigen Bestandteile der Öl-in-Wasser-Emulsion enthalten 0,1 bis 50 Gew.-% oberflächlich nicht hydrophobierte, feinteilige, praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe mit einem Teilchendurchmesser von  $<20\ \mu\text{m}$ . Diese Entschäumer können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man bei Raumtemperatur feste, organische Verbindungen, die die Ölphase der Emulsionen bilden, zunächst aufschmilzt, dann in die Schmelze einen oder mehrere inerte Feststoffe wie Kaolin, Kreide, mikrokristalline Cellulose oder vernetzte Stärke, einträgt und dabei für eine gute Durchmischung der Komponenten sorgt. Die Komponenten können auch bei Temperaturen von 50 bis 100°C gemischt werden. Die Mischung wird dann zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen in Gegenwart mindestens eines Emulgators in Wasser emulgiert. Die mittlere Teilchengröße der in Wasser emulgierten Tröpfchen der Ölphase beträgt vorzugsweise 0,5 bis  $15\ \mu\text{m}$ . Diese Entschäumer haben jedoch den Nachteil, dass der darin zwingend enthaltene Emulgator die Wirksamkeit der Entschäumer nachteilig beeinflusst.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen emulgatorfreien Entschäumer und/oder Entlüfter zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit emulgatorfreien Entschäumern, die erhältlich sind durch Mischen von

25

- a) 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoffs mit
- b) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung

30

in Substanz in einem solchen Schergefälle, daß die Teilchengröße der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) auf eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis  $15\ \mu\text{m}$  erniedrigt wird.

35

Das Mischen der Komponenten (a) und (b) erfolgt vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter, kann jedoch auch in der Wirbelschicht vorgenommen werden. Beim Mischen in der Wirbelschicht legt man beispielsweise mindestens eine pulverförmige Komponente (a) in einem Wirbelschichtreaktor vor und dosiert mindestens eine bei Raumtemperatur (d.h. 20°C) feste organische Verbindung (b) in flüssiger Form in die

40

Wirbelschicht. Das Dosieren in flüssiger Form bedeutet, dass man die Verbindungen

- (b) aufschmilzt oder sie in Form einer Lösung in einem leichtflüchtigen Lösemittel in die Wirbelschicht unter solchen Bedingungen einbringt, dass das Lösemittel verdampft. Die Temperatur in der Wirbelschicht kann beispielsweise 0 bis 130°C betragen. Die obere Grenze für den genannten Temperaturbereich kann höher oder auch tiefer liegen und richtet sich im Wesentlichen nach der Zersetzungstemperatur der Verbindungen der Komponente (a). Sofern die Verbindungen der Komponente (a) thermisch labil sind, liegt die obere Grenze für die Temperatur in der Wirbelschicht vorzugsweise mindestens 10°C unterhalb der Zersetzungstemperatur dieser Verbindungen.
- 10 Für die erfindungsgemäßen Entschäumer kann man sämtliche inerten Feststoffe verwenden, die mit den Komponenten der Entschäumermischung nicht reagieren und die praktisch in Wasser unlöslich sind. Vorzugsweise verwendet man als inerte Feststoffe Kaolin, Kreide, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Talkum, Mehl wie Roggenmehl, Weizenmehl, Maismehl oder Kartoffelstärke, mikrokristalline Zellulose und/oder vernetzte
- 15 Stärke. Bezüglich der Anwendbarkeit von Feststoffen bestehen - abgesehen davon, daß die Feststoffe inert und vorzugsweise nicht hydrophobisiert sein sollen - keine Einschränkungen. Man kann sowohl anorganische als auch organische oberflächlich unbehandelte Feststoffe verwenden, z.B. eignen sich außer den bereits genannten Feststoffen folgende: Schichtsilikate, wie Bentonit, Montmorillonit, Nontronit, Hectorit, Saponit, Volkonskoit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit sowie Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Satinweiß, synthetische Aluminiumsilikate, vernetzte Harnstoff-Formaldehyd und Melamin-Formaldehyd oder Melamin-
- 20 Isobutyraldehyd-Kondensate sowie Homo- und Copolymerisate des Styrols, die beispielsweise aus der GB-A-1 229 503 bekannt sind. Harnstoff-Formaldehyd-
- 25 Kondensate, die auch als Methylenharnstoffe bezeichnet werden, erhält man durch Kondensieren von Vorkondensaten aus Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1 oder weniger als 1 in Gegenwart von stark sauren Katalysatoren bei pH-Werten unterhalb von 2 (vgl. DE-B-2 110 309) oder nach dem Verfahren der US-A-3 931 063. Außerdem kommen die gemäß der DE-A-25 47 966 erhältlichen Kondensationsprodukte in Betracht. Man kann Mischungen der anorganischen inerten Feststoffe, der organisch inerten Feststoffe sowie auch Mischungen aus anorganischen und organischen inerten Feststoffen einsetzen. Die organischen und anorganischen feinteiligen Feststoffe werden vorzugsweise in nicht hydrophobierter Form verwendet. Die mittlere Teilchengröße der feinteiligen inerten Feststoffe beträgt beispielsweise 1 bis 100 µm
- 30 und bei faserförmigen Teilchen wie Cellulosefasern, bis zu 1 mm. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der inerten Feststoffe in dem Bereich von 10 bis 200 µm, meistens 10 bis 100 µm.
- 35
- 40 Bevorzugt setzt man als feinteilige, inerte Feststoffe (a) beispielsweise Kaolin, Schichtsilikate, Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Talkum, Titandioxid, Aluminiumoxid, Silizi-

umdioxid, Satinweiß, Cellulosefasern, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente, Mehle, Stärke und/oder vernetzte Stärke ein. Besonders bevorzugt werden als Komponente (a) vernetzte Stärke und Holzschliff verwendet. Die verschiedenen Mehl- und Stärkesorten, die als Komponente (a) in Betracht kommen, haben bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Entschäumer/Entlüfter in der Papierindustrie noch den Vorteil, dass sie die Festigkeit der Papierprodukte erhöhen.

Als entschäumend wirkende, hydrophobe Verbindungen (b) kann man alle hierfür bekannten Verbindungen einsetzen, z.B.  $C_{12}$ - bis  $C_{26}$ -Alkohole, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl  $>10$  durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3-Thiadioxid-alkanole. Solche Entschäumer/Entlüfter werden beispielsweise in der zum Stand der Technik genannten DE-C-21 57 033 und in folgenden Literaturstellen beschrieben: EP-A-0 149 812, DE-A-30 01 387, EP-A-0 531 713, EP-A-0 662 172, EP-A-0 732 134 sowie in der EP 1 114 220, Seite 3, Zeile 33 bis Seite 10, Zeile 35 beschrieben. Entschäumer/Entlüfter auf Basis von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen und Estern der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3-Thiadioxid-alkanole sind aus der EP 1 152 811, Seite 3, Zeile 31 bis Seite 13, Zeile 20 bekannt.

Von besonderem Interesse sind Entschäumer/Entlüfter, die

- (i) einen  $C_{12}$ - bis  $C_{26}$ -Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl  $>10$  durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1- Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3-Thiadioxid-alkanole in Kombination mit
- (ii) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül,  $C_{12}$ - bis  $C_{30}$ -Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von  $45^{\circ}\text{C}$ , der Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer  $C_{12}$ - bis  $C_{36}$ -Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer  $C_{12}$ - bis  $C_{36}$ -Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren,

Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C und Mischungen der genannten Verbindungen

enthalten.

5

Bevorzugte Entschäumer enthalten vorzugsweise

- (a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und
- 10 (b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohol und einen Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen. Die Komponente (b) dieser Entschäumer kann neben C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkoholen und einem Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen zusätzlich die aus der Literatur bekannten entschäumend wirkenden,
- 15 hydrophoben organischen Verbindungen wie organische Ester und/oder Amide enthalten.

- Die emulgatorfreien, pulverförmigen Entschäumer enthalten die Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99, vorzugsweise 88 bis 95 Gew.-% und die Komponente (b) in
- 20 einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) beträgt bei den erfindungsgemäßen Entschäumern beispielsweise 0,5 bis 15 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm.

- Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Öl-in-Wasser-Dispersionen von Mischungen aus (a) mindestens einem feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoff und (b) mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung durch Mischen der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen bis zu 100°C und Emulgieren/Dispergieren der Mischung in Wasser, wobei die Mischung die Verbindungen der Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99 Gew.-% und die Verbindungen der Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthält und wobei die Komponenten (a) und (b) in Abwesenheit von Emulgatoren in einem Extruder oder Knetter in der Weise gemischt werden, dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung auf 0,5 bis 15 µm eingestellt wird. Das Mischen der beiden Komponenten erfolgt in Substanz, vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser. Die Komponenten (a) und (b) können jedoch anhaftendes Wasser, z.B. als Kristallwasser, enthalten, z. B. bis zu 30 Gew.-%. Vorzugsweise enthalten sie jedoch nicht mehr als 15 Gew.-% Wasser. Die Komponenten (a) und (b) werden einem starken Schergefälle unterworfen, z.B. in einem Extruder oder Knetter. Sie werden darin mindestens solange gemischt,
- 35 bis die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung 0,5 bis 15 µm, vor-
- 40

zugsweise 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Teilchen der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) sind kleiner als die teilchenförmigen, inerten Feststoffe (a). Unterhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunkts der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) kann die Mischung aus den Komponenten (a) und (b) als fest-in-fest-

5 Dispersion aufgefasst werden.

Der Extruder hat beispielsweise mehrere verfahrenstechnische Aufgaben zu erfüllen:

- 10 - Herstellen einer Feststoff/Wachs-Mischung, wobei die Wachsphase (Komponente (b)) durch die hohe Scherung fein emulgiert wird
- Einbringen der Fettphasen-Schmelze, die in einem separaten Ansatzkessel aufgeschmolzen und in den Extruder gepumpt wird
- Homogenisieren der Fettphasen-Schmelze mit der nicht aufgeschlossenen Stärke (wichtig ist hierbei, dass kein Wasser zugefügt wird, damit ein Aufschluß der
- 15 Stärke vermieden wird. Die Stärke kann jedoch beispielsweise bis zu 15 Gew.-% Wasser enthalten.)
- zumindest teilweises Abkühlen der geschmolzenen Mischung und gegebenenfalls
- 20 - Formgebung der sich abkühlenden Schmelze als Pellets, Schuppen, Röhren, Pulver oder als kurze Spaghettis.

Der verwendete Extruder läßt sich in mehrere Verfahrenszonen unterteilen. Die einzelnen Verfahrenszonen müssen nicht identisch sein mit den einzelnen Extruderschüssen. Im allgemeinen reicht eine Verfahrenszone über mehrere Extruderschüsse.

25

Beispielhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist das folgende allgemeine Schema:

Zone 1: Zufuhr der Komponenten, kann über mehrere Schüsse reichen und ist versehen mit Zufuhröffnungen für Feststoff, Flüssigkeits- und gegebenenfalls Dampfzufuhr.

30 Dabei können je Extruderschuß eine oder mehrere Zufuhröffnungen vorgesehen sein.

Die Zufuhröffnungen können oben, seitlich oder auch unten an jedem der betrachteten Extruderschüsse angebracht sein, wobei jede erdenkbare Kombination möglich ist, beispielsweise obenliegende große Zufuhröffnungen für Pulverdosierung und unten-

35 oder seitlich liegende für Flüssigdosierungen und gegebenenfalls oben, seitlich oder unten liegende Zufuhröffnungen für Dampf.

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden die festen Komponenten über eine seitliche Dosier- und Füttereinrichtung dem Extruder zugeführt und die flüssigen

Komponenten und gegebenenfalls der Dampf werden seitlich, von oben oder von unten eingeführt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die festen, im allgemeinen pulverförmigen Komponenten (Stärke oder andere Feststoffe) über eine Seitenfüttereinrichtung in den gleichen Schuß wie die flüssigen Komponenten eingeführt.

10 Im Bereich der Zone 1 sind die Schneckenelemente beispielsweise als reine Förder-elemente ausgebildet, wobei sie sich in Steigung, Gangzahl und Profil entsprechend der Aufgabenstellung unterscheiden können. In einer bevorzugten Ausführung werden zweigängige Schneckenelemente unterschiedlicher Steigung mit Erdmenger-Profil eingesetzt. Denkbar sind jedoch auch andere Profile, wie beispielsweise Schubkantenprofil u.a.

15 In der sich daran anschließenden Zone 2, die sich in der Regel ebenfalls über mehrere Extruderschüsse erstreckt, erfolgt das Emulgieren der Wachsphase durch intensives Vermischen und Kneten der Komponenten. In der Regel werden hier geschlossene Gehäuse eingesetzt. Die Extruderschnecke ist in diesem Bereich mit fördernden und mischenden Elementen ausgestattet, die je nach eingesetzten Ausgangsstoffen und deren Mengenverhältnis unterschiedlich ausgewählt und angeordnet werden können.

20 Als fördernde Elemente kommen zunächst alle bereits unter Zone 1 beschriebenen Elemente in Frage. Als mischende und knetende Elemente kommen neutrale oder fördernde Knetblöcke unterschiedlicher Breite und Knetscheibenzahl in Betracht, wobei auch rückwärts fördernde Knetblöcke geeignet sind. Weiterhin geeignete Mischelemente sind Zahnscheiben, Zahnmischelemente und Schmelzemischelemente der unterschiedlichsten Ausführungsformen, wie sie von den verschiedenen Herstellern angeboten werden.

25 Auch Stauscheiben und rückwärts fördernde Schneckenelemente können den gewünschten Mischeffekt ausüben. In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der Extruder in einem Teil der Zone 2 abwechselnd mit fördernden und einzelnen Misch- und Knetelementen ausgestattet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform abwechselnd mit fördernden Elementen und Gruppierungen von Knetelementen.

30

35 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Mischen der Komponenten (a) und (b) durch das zusätzliche Einbringen von Energie, beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall unterstützt.

An die Zone 2 schließt sich die Austragszone 3 an. Diese besteht aus einem oder mehreren geschlossenen Gehäusen mit fördernden Schneckenelementen. Die Austragszone kann mit einer Düsenplatte, einer Schlitzdüse oder anderen Elementen abgeschlossen sein, oder aber der Extruder ist direkt mit einem formgebenden Verfahren

40

rensteil verbunden, in dem die austretende Schmelze in eine weiter verarbeitbaren Form (Pulver, Granulat, Schuppen) gebracht wird. Für die Herstellung von Pellets oder Schuppen werden die nach dem Stand der Technik bekannten Maschinen wie z.B. Kühlband, Kühlwalze oder ähnliches verwendet. Für Pulver werden in der Regel Mahl-  
5 aggregate angeschlossen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Extruder im Austragsbereich gekühlt, so dass das fertige Produkt als agglomeriertes Pulver ausgetragen wird. Es ist leicht in Wasser dispergierbar. Dabei werden unter leichter Scherung die 0,5 bis  
10 15  $\mu\text{m}$  großen Wachsteilchen der Komponente (b) freigesetzt, die dann ihre Wirksamkeit als Entschäumer und/oder Entlüfter entfalten können. Der feste Träger (Komponente (a)) ist selbst weitgehend unwirksam als Entlüfter, stört jedoch nicht bei der Anwendung. Wie bereits erwähnt, erhält man bei Anwendung von Entschäu-  
15 mern/Entlüftern, die als Komponente (a) Mehl- und/oder Stärkesorten enthalten, bei der Herstellung von Papier eine Erhöhung der Trockenfestigkeit der Papierprodukte.

Um aus den erfindungsgemäßen Mischungen als Entschäumer und/oder Entlüfter verwendbare Öl-in-Wasser-Dispersionen herzustellen, werden die bei Raumtemperatur (20°C) festen Mischungen aus den Komponenten (a) und (b) vorteilhafterweise in zer-  
20 kleinerter Form, z.B. als Pulver, Granulat oder Pellets, in Wasser dispergiert. Das Dispergieren kann beispielsweise in einem mit einem Rührer ausgestatteten Behälter durch bloßes Rühren oder auch durch Einwirkung von Scherkräften z.B. mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Gerätes erfolgen. Der Dispergier- bzw. Suspensiervorgang kann gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Dispergiermitteln erfolgen, die in geringen Mengen in  
25 wässrigen Medien der technischen Chemie sowieso vorhanden sein können. Die Anwesenheit solcher Dispergiermittel ist allerdings für die Entfaltung der entschäumen-  
den/entlüftenden Wirkung nicht notwendig. Die entstehenden Öl-in-Wasser-Dispersionen haben einen Feststoffgehalt [Summe der Komponenten (a) und (b)] von  
30 beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%. Sie werden vorzugsweise unmittelbar nach ihrer Herstellung verwendet. Die als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen festen Teilchen (b) in der erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (a) und (b) werden während des Entschäumungs- bzw. Entlüftungsprozesses kontrolliert freigesetzt („controlled release“).

35 Die so erhältlichen Öl-in-Wasser-Dispersionen werden als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten verwendet. Sie werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter in der Papierindustrie, in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Kläranlagen eingesetzt.



## Beispiele

### Allgemeine Bedingungen:

- 5 Die Kneterversuche wurden alle in einem Meßknetter der Fa. Janke & Kunkel durchgeführt. Die Ölbadtemperatur war bei 75°C, die im Knetter gemessene war normalerweise 65°C und wurde in der Knetschaufel mit einem Thermoelement gemessen. Die Drehgeschwindigkeit des Kneters war normalerweise 50 U/min. Die mittlere Teilchengröße der entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindungen (b) lag in den erfindungsgemäßen Mischungen mit den Verbindungen der Komponente (a) jeweils in dem Bereich von 1 bis 10 µm.

- 10 Die Extruder-Versuche wurden mit einem Extruder ZSK 30/2 der Fa. Werner & Pfleiderer Kombination 179 mit einer Dosierschnecke für die Dosierung der Stärke durchgeführt.

- 15 Die Prüfungen zur entlüftenden Wirkung wurden in einer eigens dafür hergestellten Apparatur bestimmt. Hierzu wurden 10 l einer 0,4%igen Holzschliffsuspension (bei 50°C) im Kreis durch einen Coriolis-Kraftaufnehmer der Fa. ABB namens Massedurchflussmesser Trio-Mass, der die Dichte der Stoffsuspension kontinuierlich aufzeichnet, mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 600 l/h gepumpt. Nach der Einstellung eines stationären Zustandes stellte sich ein Luftgehalt von ca. 3,5 % (entspricht einer Dichte von 0,965 kg/l) ein. Nach der Dosierung von 1 ml einer Entlüfter-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 1% fiel der entstandene Schaum rapide zusammen. Die Dichte stieg sofort auf bis zu 0,982 kg/l an. Je nach Qualität des Entschäumers/ Entlüfters bleibt die hohe Dichte des entschäumten/entlüfteten Mediums über viele Minuten erhalten. Als Maß für die maximale Wirkung wird die Differenz zwischen der Dichte im stationären Zustand (minimale Dichte) und der höchsten erreichbaren Dichte bestimmt (in der Tabelle Delta).

- 20 25 30 Die festen Entschäumer wurden jeweils in Wasser ca. 0,5%ig mit einem Ultraschallfinder der Fa. Hilscher bei RT dispergiert. Die Konzentration wurde so gewählt, dass die Fettphasenkonzentration die gleiche war wie die beim Vergleichsbeispiel gemäß dem Stand der Technik.

- 35 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent bedeuten Gewichtsprozent.

## Beispiel 1

## Herstellung des festen Entschäumers

- 5 In einem Knetter der Fa. Janke & Kunkel wurden 10,5 g eines Gemisches aus 6 g Polyglycerinbehenat, 27 g eines nativen Glycerinesters und 67 g eines langkettigen, linearen C<sub>18</sub>-Fettalkohols (erhältlich von der Fa. Condea unter der Bezeichnung Nafol®) mit 89,5 g einer vernetzten, nativen Weizenstärke (erhältlich unter der Bezeichnung Amyzet® 200 Fa. Amylum/Belgien) mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 40 µm ½ h
- 10 gemischt. Dabei stieg die Temperatur im Inneren des Kneters auf 63°C. Danach wurde bei dieser Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 50 U/min während ½ h geknetet. Anschließend wurde die so erhältliche Mischung ausgetragen. Man erhielt auf diese Weise 98 g eines weißen Pulvers, welches nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende/entschäumende Eigenschaften hatte. Die mittlere Teilchengröße der hydrophoben Verbindungen betrug 4 µm. Die Ergebnisse der Prüfung sind in der Tabelle zusammengestellt.
- 15

## Beispiel 2

- 20 In einem Doppelschnecken-Extruder der Länge 0,98 m und einer lichten Weite der beiden Schüsse von 3 cm wurden kontinuierlich eine vernetzte Stärke (Amyzet 200) und 5 cm später die in Beispiel 1 angegebene Wachsmischung aus Polyglycerinbehenat, nativem Glycerinester und C<sub>18</sub>-Alkohol in einem solchen Verhältnis dosiert, dass die entstehende Mischung 10 % der Wachsmischung enthielt. Die Temperatur im
- 25 Extruder wurde bei 65 °C gehalten. Man erhielt auf diese Weise ein weißes Pulver, welches nach der Dispergierung in Wasser sehr gute entschäumende und entlüftende Eigenschaften hatte, vgl. Tabelle. Die dispergierte Fettphase hatte in der Mischung eine mittlere Teilchengröße von 6 µm.

## 30 Beispiel 3

- Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von Amyzet 200 jetzt Amyzet 262 (Fa. Amylum) verwendete. Man erhielt ein weißes Pulver, in der die dispergierte Fettphase eine mittlere Teilchengröße von 5 µm hatte. Wie aus der Tabelle hervorgeht, hatte das Pulver nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende Eigenschaften.
- 35

**Beispiel 4**

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass anstelle der Wachsmischung eine Mischung aus langkettigen, linearen C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen eingesetzt wurde. Man erhielt ein weißes Pulver, in dem die hydrophobe, bei Raumtemperatur (20°C) feste Phase eine mittlere Teilchengröße von 4 µm hatte. Wie aus der Tabelle hervorgeht, besaß die pulverförmige Mischung nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende Eigenschaften.

10 **Vergleichsbeispiel (gemäß Beispiel 8 der DE-A 3601929)**

14,46 g eines Glycerintriesters von C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuren, 10,34 g eines langkettigen, linearen C<sub>18</sub>-Fettalkohols (erhältlich von der Fa. Condea unter der Bezeichnung Na-  
fol®) und 6,2 g eines handelsüblichen Mineralöls wurden bei 80°C geschmolzen. An-  
schließend gab man unter Rühren 30 g einer vernetzten, nativen Weizenstärke (Amy-  
zet® 200) mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 40 µm zu. Das Gemisch wurde  
dann auf 60°C abgekühlt, mit einer Lösung aus 11,765 g des Schwefelsäurehalbesters  
eines Anlagerungsproduktes von 25 Mol Ethylenoxid an ein Mol Isooctylphenol in  
127,25 g vollständig entsalztem Wasser versetzt und mit einem Ultraturrax® innerhalb  
von 2 Minuten emulgiert. Man erhielt eine cremige Dispersion mit einer Teilchengrö-  
ßenverteilung der Fettphase von 0,5 bis 5 µm. Die Teilchengröße der Stärkekörner  
hatte sich nicht verändert. Die Dispersion wurde dann in der oben beschriebenen ABB-  
Meßanlage auf entlüftende Wirkung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle ange-  
geben.

25

Tabelle

	Komponente (a) (Stärke)	Komponente (b)	Technologie der Herstellung (Mischaggregat)	Minimal/Maximal-Wert der Dichte bei 50°C (Delta)*	Nachhaltigkeit nach 5 Minuten bei 50°C **
Beispiel 1	Amyzet ® 200	Wachsmischung	Knetter	0,969/0,979 (10)	5
Beispiel 2	Amyzet 200	Wachsmischung	Extruder	0,966/0,980 (14)	3
Beispiel 3	Amyzet 262	Wachsmischung	Knetter	0,967/0,981 (14)	6
Beispiel 4	Amyzet 200	C <sub>14</sub> -/C <sub>22</sub> - Alkohole	Knetter	0,965/0,979 (14)	5
Vergleichsbeispiel	Amyzet 200	Nafol®, Glycerines- ter, Mine- ralöl	Emulgierung der Schmelze in Wasser in Ge- genwart von Emulgator mit Ultraturrax®	0,9700/0,9775 (7,5)	3

\* Das Delta ist die Differenz zwischen Maximal- und Minimal-Wert der Dichte multipliziert mit 1000. Die in Klammern angegebenen Werte sind ein Maß für die Wirksamkeit der Entschäumer/Entlüfter. Je höher der Wert, desto besser ist die entlüftende Wirkung der Produkte.

\*\* Die Nachhaltigkeit ist ein Maß für die Langzeitwirkung des Entschäumers/Entlüfters. Je geringer der Wert um so länger ist dieser wirksam. Die Nachhaltigkeit berechnet sich aus der Differenz zwischen Maximal-Wert der Dichte und der Dichte nach 5 Minuten multipliziert mit 1000.

## Patentansprüche

1. Emulgatorfreie Entschäumer, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Mischen von
- 5
- a) 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoffs mit
- b) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung
- 10
- in Substanz in einem solchen Schergefälle, daß die Teilchengröße der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) auf eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$  erniedrigt wird.
- 15 2. Emulgatorfreie Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten (a) und (b) in einem Extruder oder Knetter erfolgt.
3. Emulgatorfreie Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten (a) und (b) in einer Wirbelschicht vorgenommen wird.
- 20
4. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als feinteilige, inerte Feststoffe (a) Kaolin, Schichtsilikate, Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Talkum, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Satinweiß, Cellulose, Holzschliff, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente, Stärke und/oder vernetzte Stärke einsetzt.
- 25
5. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als entschäumend wirkende, hydrophobe Verbindungen (b) einen  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{26}$ -Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl  $>10$  durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und Thiadioxid-alkanole einsetzt.
- 30
6. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b)
- 35
- (i) einen  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{26}$ -Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl  $>10$  durch Oxosynthese oder nach
- 40

dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkanole und Thiadioxid-alkanole in Kombination mit

- 5 (ii) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens 10 einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Di- 15 carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C und Mischungen der genannten Verbindungen

20 einsetzt.

7. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 25 (a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und  
(b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohol und einen Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen

30 einsetzt.

8. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 35 (a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und  
(b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohol, einen Polyglycerinester einer Carbonsäure

mit 18 bis 36 C-Atomen und weitere entschäumend wirkende organische Ester und/oder Amide

einsetzt.

5

9. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) in einer Menge von 88 bis 95 Gew.-% und die Komponente (b) in einer Menge von 5 bis 12 Gew.-% in der Mischung enthalten ist und dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 10
10. Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Öl-in-Wasser-Dispersionen von Mischungen aus (a) mindestens einem feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoff und (b) mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung durch Mischen der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen bis zu 100°C und Emulgieren/Dispergieren der Mischung in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung die Verbindungen der Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99 Gew.-% und die Verbindungen der Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthält und dass die Komponenten (a) und (b) in Abwesenheit von Emulgatoren in einem Extruder oder Knetter in der Weise gemischt werden, dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung auf 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$  eingestellt wird.
- 15
- 20
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) mindestens solange in einem Knetter gemischt werden, bis die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 30 12. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 10 und 11 erhältlichen Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten.
- 35 13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter in der Papierindustrie, in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Kläranlagen einsetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/009569

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01D19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 230 977 A (BASF AG) 5 August 1987 (1987-08-05) cited in the application -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

08/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, H



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009569

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0230977	A	05-08-1987	DE 3601929 A1	30-07-1987
			CA 1297755 C	24-03-1992
			EP 0230977 A2	05-08-1987
			JP 62171715 A	28-07-1987
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009569

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01D19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 230 977 A (BASF AG) 5. August 1987 (1987-08-05) in der Anmeldung erwähnt	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesak, H

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0230977 A	05-08-1987	DE 3601929 A1	30-07-1987
		CA 1297755 C	24-03-1992
		EP 0230977 A2	05-08-1987
		JP 62171715 A	28-07-1987
<hr/>			